

Method for removing large amount of organic impurities from titanium tetrachloride

Patent Number: CN1232043
Publication date: 1999-10-20
Inventor(s): DENG GUOZHU (CN)
Applicant(s): BEIJING GENERAL NON FERROUS ME (CN)
Requested Patent: CN1232043
Application Number: CN19980101540 19980415
Priority Number(s): CN19980101540 19980415
IPC Classification: C08F4/76; B01J38/42
EC Classification:
Equivalents: CN1085677B

Abstract

A process for removing a lot of organic impurities from TiCl_4 which has been used during the preparation of polyethylene and polypropylene catalyst includes adding one of anhydrous SiCl_4 , anhydrous FeCl_3 and anhydrous AlCl_3 to the waste TiCl_4 , heating, reflux and distillation. Its advantages are less investment in apparatus, simple process, and low recovery cost.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

D1

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F 4/76

B01J 38/42

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98101540.9

[43]公开日 1999 年 10 月 20 日

[11]公开号 CN 1232043A

[22]申请日 98.4.15 [21]申请号 98101540.9

[71]申请人 北京有色金属研究总院

地址 100088 北京市新街口外大街 2 号

[72]发明人 邓国珠

[74]专利代理机构 北京市第三专利代理事务所

代理人 母宗绪 张 靖

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法

[57]摘要

本发明涉及四氯化钛的提纯,具体地说是从制造聚乙烯和聚丙烯催化剂过程中使用过的废 TiCl_4 中除去大量有机物杂质的提纯。本法是在废 TiCl_4 原料中加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种化合物,进行加热回流后,进行蒸馏。本法投资设备小,工艺简单,回收 TiCl_4 的成本低,使得废四氯化钛得以循环使用。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，在含有大量有机物杂质的 TiCl_4 的原料中第一次加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种化合物，进行加热回流处理，处理后，进行简单蒸馏或精馏。

2. 根据权利要求 1 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，所用的原料含有大量有机物杂质的四氯化钛中含有 75-98%重量的 TiCl_4 。

3. 根据权利要求 2 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，含有 84-95%重量的 TiCl_4 。

4. 根据权利要求 1 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，第一次加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种化合物的重量为含有大量有机物杂质的四氯化钛原料量的 0.1~6%。

5. 根据权利要求 4 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，第一次加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种化合物的重量为含有大量有机物杂质的四氯化钛原料量的 0.1~2.0%。

6. 根据权利要求 1 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，加热回流处理的温度为 70~150℃，加热回流处理的时间为 0.1~6 小时。

7. 根据权利要求 6 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，加热回流处理的温度为 100-150℃，加热回流的时间为 1~4 小时。

8. 根据权利要求 1 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，于 130-155℃的温度下进行简单蒸馏。

9. 根据权利要求 8 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，于 136-148℃的温度下进行简单蒸馏。

10. 根据权利要求 1 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，在经过第一次加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、



无水三氯化铝其中的一种化合物，加热回流，进行简单蒸馏或精馏的产品为原料，在原料中加入水，所加入的水量为第一次加入的无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中一种化合物重量的 1~20%，进行简单蒸馏或精馏。

11. 根据权利要求 10 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，所加入的水量为第一次加入的无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中一种化合物重量的 10~20%。

12. 根据权利要求 1 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，经过第一次加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中一种化合物，加热回流处理后，第二次加入无水三氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种化合物，进行第二次加热回流处理后，进行简单蒸馏。

13. 根据权利要求 12 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，第二次进行加热回流的温度为 70~150℃，加热回流的时间为 0.1~2 小时。

14. 根据权利要求 12 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，第二次加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种化合物的重量为含有大量有机物杂质四氯化钛原料量的 0.05~1.5%。

15. 根据权利要求 13 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，第二次进行加热回流的温度为 100~150℃。

16. 根据权利要求 12 的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，其特征是，所加入的水量为第一次和第二次加入的无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种无水氯化物总重量的 10~20%。

说明书

从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法

一、技术领域

本发明涉及提纯四氯化钛的工艺，更具体的说是从制造聚乙烯和聚丙烯催化剂的过程中使用过的废四氯化钛中除去大量有机物杂质，而使 TiCl_4 得到提纯的方法。

二、背景技术

在制造聚乙烯和聚丙烯催化剂的过程中，使用 TiCl_4 作为反应介质和洗涤剂。在上述的过程中四氯化钛消耗量不多。但是，使用过的 TiCl_4 被大量有机物所污染，其中有机物杂质含量可高达 15% 左右。这种含有大量有机物杂质的 TiCl_4 不能返回催化剂制造中再重新使用。因此，国内一些制造聚乙烯和聚丙烯催化剂的工厂只好将这些废 TiCl_4 贮存起来待处理。所以制造聚乙烯和聚丙烯催化剂的工厂中贮存的废 TiCl_4 逐年增加，有的工厂已贮存达数千吨，这不仅是经济上的损失，而且也是一个严重的安全隐患。

国内外对这种含有大量有机物杂质的 TiCl_4 的提纯研究尚不多见。采用普通的蒸馏法根本不能将大量的有机物杂质分离除去。目前，国内有的工厂曾采用普通的精馏法进行废 TiCl_4 的提纯，而提纯后的 TiCl_4 产品的纯度仅为 94~95%。经过上述普通精馏提纯后残留在 TiCl_4 中的有机物杂质是一些非常稳定的化合物，其中的一些化合物还与 TiCl_4 形成化合物，在加热时有的有机物杂质很难被分解碳化。而且在制造催化剂时所加入的化合物的沸点与 TiCl_4 的沸点相近，例如，制造催化剂时所加入的 200 号汽油（沸程 140~200℃）和辛醇（194.5℃）均与 TiCl_4 沸点（136℃）相近，所以采用普通的精馏法很难将这些有机物杂质除去。

北京某技术股份有限公司是制造聚烯烃催化剂的专业公司，每年需用 TiCl_4 约 500 吨，制造催化剂使用过的 TiCl_4 其纯度 84% 左右。为了解决 TiCl_4 在制造催化剂过程中的循环利用问题，采用了普通精馏装置除去低沸点和高沸点的有机物杂质，提纯后的 TiCl_4 产品纯度

为 94~95%，该公司曾企图利用提纯后的产品纯度为 94~95% 的 TiCl_4 搭配一定比例的工业纯 TiCl_4 用于制造聚烯烃催化剂，实验表明对催化剂产生不良影响。

欧洲专利 EP0343901 报导了从甲苯、正乙烷、四氯化钛的混合物中回收高纯甲苯、正乙烷、四氯化钛、四氢呋喃的方法及其所用的设备。该方法是先向含有至少有二种沸点相近液体的母液中加入络合剂，混合液体中的一种液体和一种络合剂形成沉淀络合物，从母液中沉淀出被沉淀的络合物，从残留的母液中回收第二种液体。上述二种液体物质是四氢呋喃和甲苯，络合剂是四氯化钛，沉淀的络合物是 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 或 $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 。用高效精馏法从残留的液体中回收甲苯、正乙烷、四氯化钛和四氢呋喃其中的一种化合物。用上述的高效精馏法有可能得到纯度更高一些的四氯化钛。但是，该法的高效精馏法所用的设备投资大，工艺流程复杂。若每年只回收几百吨 TiCl_4 的生产规模，使用如此巨大投资的高效精馏设备显然是不适宜的。

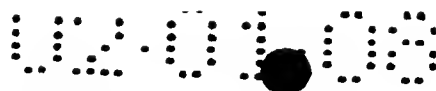
三、发明内容

本发明的目的就在于研究出一种所用设备简单投资小，从四氯化钛中除去大量有机物杂质的化学方法。

本发明的一种从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法，在含有大量有机物杂质的 TiCl_4 的原料中第一次加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种化合物，进行加热回流处理，加热处理回流后进行简单蒸馏或精馏，蒸馏或精馏出得到提纯的四氯化钛产品，这样可除去原料四氯化钛中大量的有机物杂质，使得 TiCl_4 获得提纯。

试验表明在含有大量有机物杂质的 TiCl_4 中加入适宜量的四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种化合物后，在进行加热回流处理时四氯化钛中的有机物杂质很快析出来，经过适宜的一段时间的加热回流处理后，再进行蒸馏，将四氯化钛蒸馏出来。所获得的提纯的 TiCl_4 产品的密度比原料 TiCl_4 的密度增大。

含有有机物杂质的 TiCl_4 的纯度的测定方法是必须解决的问题。含有机物杂质 TiCl_4 纯度的测定是一个较困难的问题。目前使用的化学分析法，由于取样误差大，只能作为一种参考的辅助方法。



基于有机物杂质溶于 TiCl_4 后使其着色，可以用比色法定性地检验 TiCl_4 中有机物杂质的含量。以色度表示有机物杂质含量的多少，色度大杂质含量高，反之有机物杂质含量低。但这方法不是一种定量的方法，特别对于含有机杂质多的 TiCl_4 应用这种方法就更为困难；而且由于有机杂质使 TiCl_4 着色非常灵敏，含有百万分之几的有机杂质的 TiCl_4 在空气中长期放置也会使其着色。所以，比色法也只能作为一种参考辅助检验方法。所说的色度是以重铬酸钾溶液为比色标样，以每升含多少毫克 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 来表示。

基于有机物与 TiCl_4 的密度差别较大的原理，采用密度测量法可确定 TiCl_4 的纯度。这种方法与化学分析法相比较，具有重现性好，误差小的优点，对于含有大量有机杂质而无机杂质甚微的 TiCl_4 ，这是一种比较准确可靠的测定纯度的方法。本试验主要采用密度测量法确定 TiCl_4 的纯度，并以比色法作为参考。在某一温度下测量含有机杂质 TiCl_4 的密度，则可求出相对于纯 TiCl_4 的相对密度(以%表示)，在假定有机物杂质的密度则可求出 TiCl_4 的纯度。因为有机物杂质的密度是假定的，所以用该法求出的 TiCl_4 纯度与真实值会有一定的误差，这种误差随 TiCl_4 纯度的提高而减少。可见，这种方法用于含少量有机杂质的高纯 TiCl_4 的纯度测定，是目前较准确的方法。所说的相对密度是在某一温度下测定的密度值与该温度下纯 TiCl_4 密度值之比。这样所说的 TiCl_4 的纯度是假定有机物杂质的密度为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 的条件下，由测定的密度计算出来的 TiCl_4 的百分含量。

在本发明的从四氯化钛中除去大量有机杂质的方法中，所用的原料含有大量有机物杂质的四氯化钛中，以含有 75~98%重量的 TiCl_4 为佳，又以含有 84~95%重量的 TiCl_4 为更佳。在含有大量有机物杂质的 TiCl_4 的原料中第一次加入无水四氯化硅，无水三氯化铁，无水三氯化铝其中的一种化合物的重量为含有大量有机物杂质的四氯化钛原料量的 0.1~6%，若其加入量小于 0.1%，除去有机物杂质的效果不良，若其加入量大于 6%则加大提纯 TiCl_4 的成本，所以第一次加入无水四氯化硅、三氯化铁、三氯化铝其中一种的无水化合物的重量为含有大量有机物杂质的四氯化钛原料量的 0.5~2%为佳。

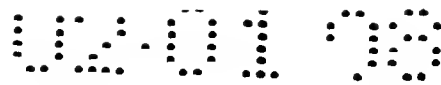
加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种无

水化合物后，进行加热回流处理，其加热回流处理的温度为 70~150℃，又以 100~150℃进行加热回流处理为佳。加热回流处理的时间为 0.1~6 小时，又以 1~4 小时为好。加热回流处理完成后，再于 130~155℃的温度下进行简单蒸馏，又以在 136~148℃的温度下进行简单蒸馏为佳。

经过加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种无水化合物，经加热回流处理时，有机物杂质很快析出，TiCl₄ 中的有机物在上述无水氯化物的作用或催化下发生分解或碳化，生成一些低沸点化合物逸出，经过一段适宜时间的加热回流处理后，将其简单蒸馏出来。但所获得的 TiCl₄ 蒸馏产品有时产生混浊物，含有少量固态悬浮物。这种悬浮物可能是所加入的无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种无水氯化物与 TiCl₄ 中的某些有机物杂质反应所形成，室温下在 TiCl₄ 中溶解度小，而呈悬浮状态存在。为了除去产品中的悬浮物，使得 TiCl₄ 产品更加清澈透明，可采用下述的二种方法中的任何一种方法进行处理除去 TiCl₄ 中的固体悬浮物。

第一种方法是在经过上述的第一次加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种化合物，加热回流处理，进行简单蒸馏或精馏的产品为原料(又称初制产品)，在原料中加入适宜量的水，再进行简单蒸馏或精馏，生成清澈透明的纯度更高的 TiCl₄ 产品。该产品的色度也有所降低，进行再简单蒸馏时蒸馏的温度为 130~155℃，又以 136~148℃的温度下进行再蒸馏为好。所加入的水以蒸馏水、去离子其中的一种水为佳，所加入的水量为第一次加入的无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中一种无水氯化物重量的 1~20%，又以加入它们其中的一种无水化合物重量的 10~20%为佳。若所加入的水量大于 20%，TiCl₄ 的损失量增加，TiCl₄ 的回收率降低。

第二种方法是经过上述的第一次加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种化合物，加热回流处理后，第二次加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种化合物，进行第二次加热回流处理后，进行简单蒸馏，在简单蒸馏得到的产品中加入适宜量的水，进行第二次简单蒸馏，而得到清澈透明的，纯度更



高的 TiCl_4 产品。第二次加入无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种化合物的重量为含有大量有机物杂质四氯化钛原料量的 0.05~1.5%，第二次进行加热回流的温度为 70~150℃，又以 100~150℃ 为佳，加热回流处理的时间为 0.1~2 小时，所加入的水量为第一次和第二次加入的无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中一种无水氯化物总重量的 1~20%，又以加入的水量为第一次、第二次加入的无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中一种无水氯化物总重量的 10~20% 为佳。进行第二次简单蒸馏的温度为 130~155℃，又以 136~148℃ 进行第二次简单蒸馏为好。

在本发明的工艺过程中，在加入无水四氯化硅、三氯化铁、三氯化铝其中的一种无水氯化物，加热回流处理，并进行简单蒸馏，蒸馏出 TiCl_4 产品后的残液(包括残液)约占原料重量的 4~5% 左右，残液可以从蒸馏瓶中倒出，在瓶底有少量黑色粘结物，经过加水后蒸馏得出的产品中的无水四氯化硅、无水三氯化铁、无水三氯化铝其中的一种无水氯化物的含量，化学分析结果表明 <0.005%。加入水处理后所产生的残量为加入水的重量的 10 倍左右。在工业试验和生产中所有的残液和残渣中所含有的 TiCl_4 均可以回收再处理， TiCl_4 的回收率可望进一步的提高。

在本发明的工艺中所用的设备为蒸馏瓶或蒸馏釜及精馏塔。精馏塔的操作方法为所属本领域普通技术人员均知道的方法。

本发明的从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法的优点在于：

1. 本发明的工艺流程和所用设备简单，设备投资小，是一种简单经济的方法，产品的成本低廉。

2. 用本发明的工艺可以将含有大量有机物杂质的 TiCl_4 提纯达到或接近工业纯 TiCl_4 的纯度， TiCl_4 的回收率高，提纯后的 TiCl_4 完全可以实现催化剂制造过程中 TiCl_4 的循环利用，提高了制造聚乙烯和聚丙烯催化剂产品的质量，降低了制造催化剂的生产成本。

四、具体实施例

以下用实施例对本发明的从四氯化钛中除去大量有机物杂质的方法作进一步的说明，将有助于对本发明的方法及其优点作进一步的理解。本发明的保护范围不受这些实施例的限定，本发明的保护范围由

实施例 5

其操作方法和所用的设备基本同实施例 1， 唯不同的是所加入的是无水三氯化铁，其结果是 TiCl_4 的纯度为 91.90%， TiCl_4 的回收率为 95.7%。

实施例 6

其操作方法和所用的设备基本同实施例 1， 唯不同的是所加入的是无水四氯化硅，其结果是 TiCl_4 的纯度为 91.70%， TiCl_4 的回收率为 95.3%。

实施例 7

在蒸馏瓶中加入原料 200 克，所用的原料为含有大量有机物杂质的四氯化钛，原料中含有 TiCl_4 94.86%（制造催化剂用过的含有大量有机物杂质的 TiCl_4 经精馏法提纯的），向原料中第一次加入无水三氯化铝的重量为原料重量的 0.5%，在 $136^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度下进行加热回流处理 2.5 小时后，于 $137^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度下进行简单蒸馏，其结果如下：

简单蒸馏产品的质量

| 色度 | 密度 (g/cm^3) | 相对密度% | TiCl_4 纯度, % |
|------|-------------------------------|-------|-----------------------|
| >100 | 1.668 (22 $^\circ\text{C}$) | 96.76 | 96.35 |

TiCl_4 的回收率为 96.3%。

实施例 8

其操作方法和所用的设备基本同实施例 7， 唯不同的是所加入的无水三氯化铝的重量为原料重量的 0.75%，加热回流处理的时间为 1 小时后进行简单蒸馏，其结果如下：

简单蒸馏产品的质量

| 色度 | 密度 (g/cm^3) | 相对密度% | TiCl_4 纯度, % |
|------|-------------------------------|-------|-----------------------|
| <500 | 1.664 (20 $^\circ\text{C}$) | 96.35 | 96.01 |

实施例 9

其操作方法和所用的设备基本同实施例 7， 唯不同的是所加入的无水三氯化铝的重量为原料重量的 0.75%，加热回流处理的时间为 2.5 小时后，进行简单蒸馏，其结果如下：

简单蒸馏产品的质量

其操作方法和所用的设备基本同实施例 7, 唯不同的是所加入的无水三氯化铝的重量为原料重量的 2.0%, 加热回流处理的时间为 4 小时后, 进行简单蒸馏, 其结果如下:

简单蒸馏产品的质量

| 色度 | 密度(g/cm ³) | 相对密度% | TiCl ₄ 纯度, % |
|-----|------------------------|-------|-------------------------|
| <50 | 1.734(10℃) | 99.36 | 99.31 |

✓ 实施例 15

在蒸馏瓶中盛有以经第一次加入无水三氯化铝(所加入的无水三氯化铝的重量为原料量的 1.2%)后, 加热回流处理 2.5 小时后, 经简单蒸馏所获得的色度<100, 相对密度 98.71%的四氯化钛 200 克作为第二次待处理的原料, 向第二次待处理的TiCl₄原料中加入蒸馏水, 所加入的蒸馏水的量为第一次所加入的无水三氯化铝重量的 17.8%, 于 136±6 °C 的温度下进行第

二次简单蒸馏, 其结果如下:

简单蒸馏产品的质量

| 色度 | 密度(g/cm ³) | 相对密度% | TiCl ₄ 纯度, % |
|-----|------------------------|-------|-------------------------|
| <50 | 1.71(23℃) | 99.29 | 99.21 |

第二次处理后的纯 TiCl₄ 的回收率为 94.6%。

实施例 16

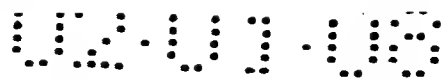
其操作方法和所用的设备基本同实施例 15, 唯不同的是第一次加入无水三氯化铝的重量为原料量的 1.6%, 加热回流 2.5 小时后, 经简单蒸馏色度<50, 相对密度 99.12%的四氯化钛 200 克作为第二次待处理的 TiCl₄ 原料, 向原料中加入蒸馏水, 所加入的蒸馏水的量为第一次所加入的无水三氯化铝重量的 19.2%, 其结果如下:

简单蒸馏产品的质量

| 色度 | 密度(g/cm ³) | 相对密度% | TiCl ₄ 纯度, % |
|-----|------------------------|-------|-------------------------|
| <30 | 1.714(19℃) | 99.14 | 99.06 |

实施例 17

用经实施例 2 的方法和条件, 加入无水三氯化铝, 加热回流处理后再简单蒸馏后所获得的色度>1000, TiCl₄纯度 93.26%的产品 550 克为原料, 向上述 550 克原料中加入蒸馏水, 所加入的蒸馏水的重



所获得的 TiCl_4 为色度 <30 ，相对密度 99.31%的 TiCl_4 ，向色度 <30 ，相对密度 99.31%的 TiCl_4 中加入蒸馏水，所加入的蒸馏水的量为第一次所加入的无水三氯化铝重量的 15%，进行精馏，产品的质量如下：

| 色度 | 密度(g/cm^3) | 相对密度% | TiCl_4 纯度% |
|-------|------------------------------|-------|---------------------|
| <10 | 1.730(16℃) | 99.75 | 99.73 |

✓ 实施例 20

在蒸馏瓶中加入原料 200 克，所用的原料含有大量有机物杂质四氯化钛，其中含 TiCl_4 94.86%，向原料中第一次加入无水三氯化铝化合物的重量为原料量的 1.0%，在 $136 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度下进行加热回流处理 2.5 小时后，第二次加入无水三氯化铝化合物，第二次所加入的三氯化铝的重量为原料量的 0.5%，再于 $136^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度下进行第二次加热回流 1 小时后，于 $137^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度下进行简单蒸馏，在蒸出的 TiCl_4 中加入蒸馏水，所加入的蒸馏水的重量为第一次和第二次所加入的无水三氯化铝总重量的 15%，再于 $137^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度下进行简单蒸馏，其结果如下：

| 色度 | 相对密度% | TiCl_4 纯度% |
|-------|-------|---------------------|
| <10 | 99.67 | 99.63 |

实施例 21

其操作方法和所用的设备基本同实施例 20，唯不同的是向原料中第一次加入无水三氯化铝的重量为原料量的 1.2%，加热回流，第二次加入无水三氯化铝，第二次所加入的三氯化铝的重量为原料量的 0.3%，第二次加热回流，进行简单蒸馏，加入蒸馏水，进行简单蒸馏，其结果如下：

| 色度 | 相对密度% | TiCl_4 纯度% |
|-------|-------|---------------------|
| <10 | 99.91 | 99.90 |

实施例 22

其操作方法和所用的设备基本同实施例 20，唯不同的是，向原料中第一次加入无水三氯化铝的重量为原料量的 1.6%，加热回流，第二次加入无水三氯化铝，第二次所加入的三氯化铝的重量为原料量的 0.3%，第二次加热回流，进行简单蒸馏，加入蒸馏水，进行简单蒸馏，其结果如下：